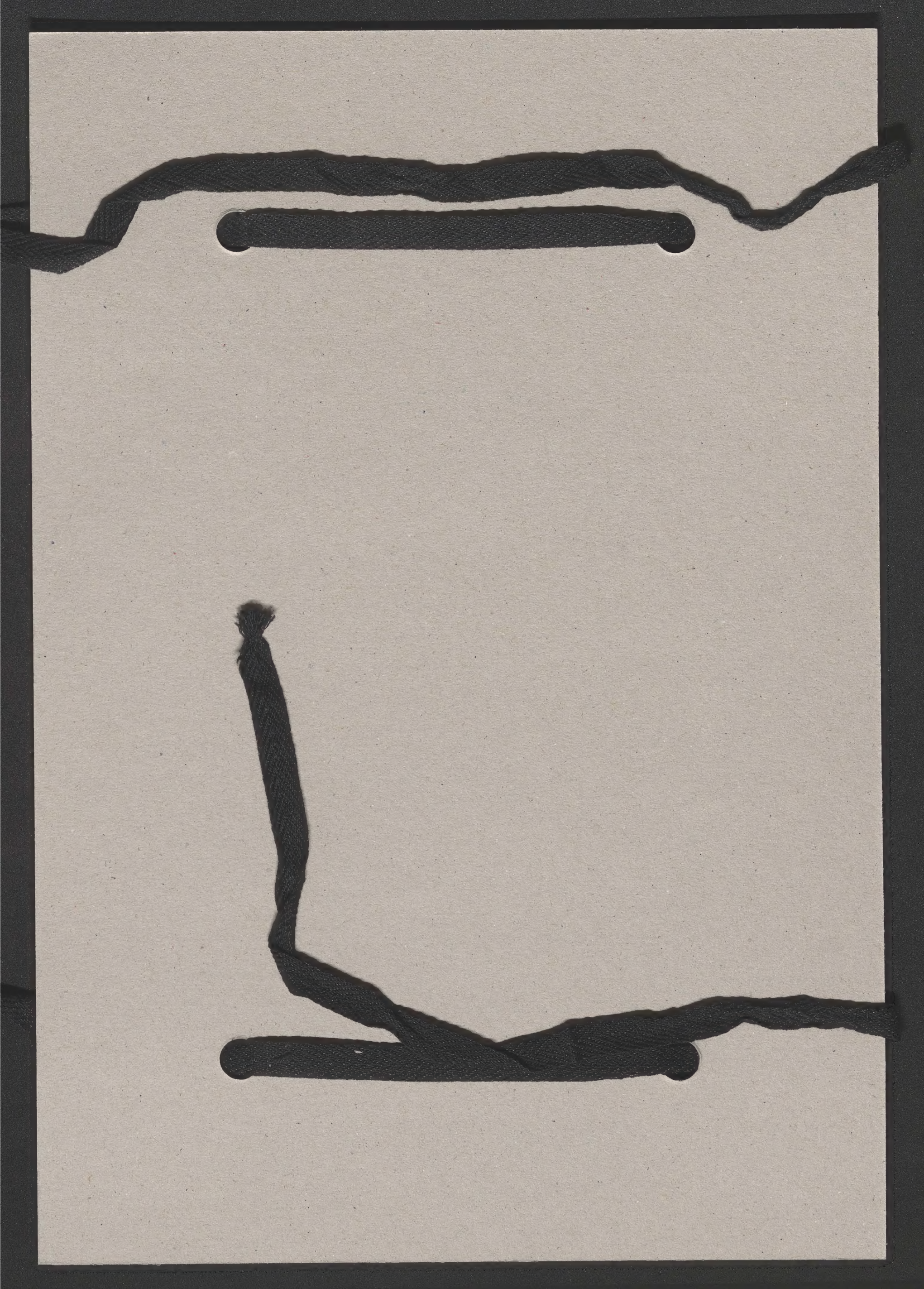


M. Smoluchowski

Üb. d. zeitliche Veränderlichkeit -

[Ob Phys. Zeit. 1915 S. 321-27]

Über die zeitliche Veränderlichkeit der Gruppierung von Emulsionsteilchen und die Reversibilität der Diffusionserscheinungen.*)

von

M. v. Smoluchowski

§1. Problemstellung.**) Die bisherigen Untersuchungen über Dichte- und Konzentrationsschwankungen von Gasen, kolloidalen Lösungen und Emulsionen waren auf Ermittelung des Gesetzes gerichtet, welches die Wahrscheinlichkeit einer grossen Abweichung von vollständig homogener Teilchenverteilung bestimmt. Im Grenzfalle eines idealen Gases, beziehungsweise einer verdünnten Emulsion, gilt hierfür; wie ich seinerzeit gezeigt habe, das einfache Gesetz:

$$W(n) = e^{-\nu} \frac{\nu^n}{n!} \qquad \text{---- (1)}$$

wo ν die bei homogener Verteilung auf das betrachtete Volum entfallende Teilchenzahl, n jene Anzahl bedeutet, deren Wahrscheinlichkeit gewogen wird.

Daraus folgt für das mittlere Schwankungsquadrat der prozentuellen Verdichtung δ die seitdem viel benützte Formel:

$$\overline{\delta^2} = \overline{\left(\frac{n-\nu}{\nu}\right)^2} = \frac{1}{\nu} \qquad \text{---- (2)}$$

welche, ebenso wie (1) an verschiedenerlei verdünnten Emulsionen sowohl mittels subjektiver Zählungen (Svedberg, Westgren, Ilijn) wie auch photographischer Aufnahmen (Perrin und Costantin) experimentell bestätigt worden ist.

Als Beispiel, welches uns auch weiterhin als Anhaltspunkt dienen wird, mag eine von Svedberg***) explizite mitgeteilte Zahlenreihe dienen, welche die Anzahl von Teilchen angibt, die in einer 2μ dicken Schichte einer kolloidalen Goldemulsion bei intermittierender Beleuchtung (in Intervallen von $\frac{1}{39}$ Minute) beobachtet wurden. Diese Zahlenreihe, von der hier nur der Anfang angeführt sei: 1 2 0 0 0 2 0 0 1 3 2 4 1 2 3 1 0 2 1 1 1 3 1 1 2 5 1 ..... zeigt, dass die Teilchenzahl in diesem Falle sehr rasch schwankt. Wird dagegen die Zähigkeit

*) ~~Bearbeitet nach einer~~ Auszugsweise (vom Verf.) mitgeteilt nach zwei Arbeiten, von denen die eine in den ~~Ber. d. Akad.~~ Wien. Ber. 123, 2381, 1914 erschienen ist, die andere ~~in d. Sitzgb.~~ ebendaselbst Bd. 124 (1915) erscheinen wird.

**) Literaturangaben: M. v. Smoluchowski, Phys. ZS. ~~13~~ 13, 1069, 1912; Th. Svedberg, ~~Z. f. phys. Chem. 87~~, Jahrb. d. Radioak. 10, 467, 1913. Siehe ausserdem: R. Zsigmy u. W. Ettel, Z. f. phys. Chem. 87, 293, 434, 1914; R. Costantin, C. R. 158, 1341, 1914.

***) Th. Svedberg, Z. f. phys. Chem. 77, 147, 1911.

des flüssigen Mediums durch Zusatz von Zucker, Glyzerin, Harnstoff u. dergl. erhöht, so bleibt zwar die Häufigkeitsverteilung der verschiednen Zahlen (1) und der Betrag der mittleren Abweichung unverändert, aber die Geschwindigkeit der Schwankungen ist stark herabgesetzt.

Als Maß dieser zeitlichen Veränderlichkeit der Teilchenzahl, welche offenbar mit der Geschwindigkeit der Brown'schen Bewegung der Teilchen zusammenhängt, setzt man am besten den durchschnittlichen Betrag des Quadrates des Unterschieds je zweier aufeinanderfolgender Zahlen fest.

Das Problem, welches durch dieses Beispiel nahegelegt wird, besteht nun darin, die Größe dieses Änderungsquadrates sowie überhaupt die relative Häufigkeit einer jeden vorgegebenen Änderung der Teilchenzahlen zu bestimmen. Es ist das ein ~~Problem~~ wesentlich schwierigeres Problem als das vorher besprochene, denn während die Größe der Schwankungen von einem ganz allgemeinen Verteilungsgesetz der statistischen Mechanik beherrscht wird, hängt die Schwankungsgeschwindigkeit von der Art der Schwankungen und dem individuellen Charakter des betreffenden Systems ab.

In dem einfachsten Spezialfall, nämlich für astatische Systeme, ist die Lösung durch die Formeln der gewöhnlichen Brown'schen Bewegung gegeben. Außerdem war bisher ~~was~~ noch ein zweites Beispiel *) gelöst, betreffend Systeme in welchen Stabilität durch eine elastische Kraft hervorgerufen wird. Dasselbe bietet insofern ein theoretisches Interesse, da man daran zum ersten Mal den allmäligen Übergang von makroskopisch irreversiblen Vorgängen zu den ungeordneten Molekularbewegungen verfolgen konnte, ist aber experimentell bisher nicht realisiert worden.

§2. Ableitung der Grundformeln. In dem vorliegenden Falle untersuchen wir vorerst, mit welcher Wahrscheinlichkeit $W_n(+k)$ zu erwarten ist, dass eine in dem betrachteten Volum anfangs vorhandene Teilchenzahl n nach Ablauf eines gegebenen Zeitintervalles um k Einheiten wachse. Eine solche Änderung kommt auf n verschiedene Arten zustande, welche auf Austritt von i innern Teilchen und zugleich Eintritt von $(i+k)$ äußeren Teilchen beruhen. Wenn die Wahrscheinlichkeiten dieser Austritt- und Eintritt-Ereignisse durch A_i bezw. E_i bezeichnet werden, gilt infolge der Unabhängigkeit der Bewegungen der einzelnen Teilchen:

$$W_n(+k) = \sum_{i=0}^{i=n} A_i E_{i+k} \qquad \text{------} \quad (3)$$

Um nun die A Glieder zu berechnen, nehmen wir vorerst an, dass sich in der betrachteten Schichte anfangs ein einziges Teilchen befinde; dann sind für dasselbe alle Abszissen von $x=0$

*) M. v. Smoluchowski, Bull. Acad. Cracovie 1913 p. 418, Göttinger Vorträge z. kinet. Theorie, ~~Thus~~ Leipzig 1914 p. 87.

bis $x = h$ gleichwahrscheinlich. Da nun gemäss der Formeln für Brown'sche Bewegung die Wahrscheinlichkeit, dass während der Zeit t eine Verschiebung $\xi \ldots \xi + d\xi$ erfolge, gegeben ist durch:

$$W(\xi)\, d\xi = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}}\, e^{-\frac{\xi^2}{4Dt}}\, d\xi \qquad \text{------ (4)}$$

wo der Diffusionskoeffizient D im Falle kugelförmiger Teilchen sich aus der Relation bestimmt:

$$D = \frac{HT}{N}\,\frac{1}{6\pi\mu a}$$

so wird die Wahrscheinlichkeit für den Austritt jines Teilchens aus der Schichte h nach der einen oder anderen Seite hin bestimmt sein durch:

$$P = 2\int_0^h dx \int_x^\infty W(\xi)\, d\xi = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\beta e^{-y^2} dy + \frac{1}{\beta\sqrt{\pi}}\left[1 - e^{-\beta^2}\right] \qquad \text{--- (5)}$$

wobei zur Abkürzung $\beta = \frac{h}{2\sqrt{\pi D t}}$ gesetzt ist.

Wenn aber in jener Schichte anfangs nicht eines sondern n Teilchen vorhanden sind, so wird die Wahrscheinlichkeit, dass i beliebige darunter austreten und die übrigen $(n-i)$ in derselben verbleiben, mit Rücksicht auf alle möglichen Kombinationen betragen:

$$A_i = \binom{n}{i} P^i (1-P)^{n-i} \qquad \text{------ (6)}$$

Wäre uns andererseits die anfängliche Anzahl der Teilchen n gar nicht gegeben, sondern wollte man unter Voraussetzung eines stationären Zustandes berechnen, mit welcher Wahrscheinlichkeit im Allgemeinen der Austritt von m Teilchen in der Zeit t zu erwarten ist, so würde hiefür mit Rücksicht auf das Verteilungsgesetz (1) resultiren:

$$\bar{A}_m = \sum_{n=m}^{\infty} W(n)\, A_m = \frac{(\nu P)^m}{m!}\, e^{-\nu P} \qquad \text{------ (7)}$$

Genau dieselbe Formel muss aber auch für die von der Anzahl der bereits anwesenden Teilchen ganz unabhängige Eintrittswahrscheinlichkeit äusserer Teilchen E_m gelten, da im stationären Zustand der Vorgang des Aus- und Eintrittes gleichberechtigt ist. Somit nimmt nunmehr die Formel (3) die endgültige Gestalt an:

$$W_n(+k) = e^{-\nu P} \sum_{m=0}^{m=n} \binom{n}{m} (1-P)^{n-m} P^m \frac{(\nu P)^{m+k}}{(m+k)!} \qquad \text{------ (8)}$$

und analog erhält man für die Wahrscheinlichkeit einer Verminderung der ursprünglichen Teilchenzahl n um k Einheiten:

$$W_n(-k) = e^{-\nu P} \sum_{m=k}^{m=n} \binom{n}{m} (1-P)^{n-m} P^m \frac{(\nu P)^{m-k}}{(m-k)!} \qquad \text{------ (9)}$$

Auf Grund dieser Formeln kann man nun das durchschnittliche Quadrat der zu einer anfänglichen Teilchenzahl n gehörigen Änderung bilden und zwar ergibt sich nach Ausführung recht komplizierter Summationen das einfache Resultat:

~~Die gewonnene Anwendung lehrt, wie die Summationen auszuführen und ergeben das einfache Resultat:~~

$$\overline{\Delta_n^2} = \left[(n-\nu)^2 - n\right] P^2 + (n+\nu) P \qquad \text{--- (10)}$$

woraus schliesslich für eine unbestimmte Anfangszahl n mit Rücksicht auf (1) das allgemeine Änderungsquadrat resultirt:

$$\overline{\Delta^2} = \sum W(n)\, \overline{\Delta_n^2} = 2\nu P \qquad \text{--- (11)}$$

In ähnlicher Weise erhält man den durchschnittlichen Betrag der im Intervall t erfolgenden Änderung:

$$\overline{\Delta_n} = (\nu - n) P \qquad \text{--- (12)}$$

Lässt man aber hierbei sämmtliche Zahlen n nach Massgabe des Häufigkeitsgesetzes (1) zu, so resultirt natürlich der allgemeine Durchschnittswert Null: $\overline{\Delta} = 0$.

§ 3. Diskussion und Vergleich mit Svedberg's Messungen. ~~Was nun die Diskussion dieser Ergebnisse anbetrifft, so bemerken wir~~ Bemerkenswert ist vor Allem, dass die Formel (12) genau mit dem Resultate übereinstimmt, welches für unsern Fall die gewöhnliche Diffusionstheorie liefert, ~~und~~ wenn man die in der Zeit t erfolgende Änderung des Inhaltes einer ~~anfänglich~~ Schicht h berechnet, welche anfänglich die gleichförmige Konzentration $\frac{n}{h}$ besitzt und von einem unbegrenzten Medium anderer Konzentration $\left(\frac{\nu}{h}\right)$ umgeben ist. Dies ist auch leicht verständlich, da die Formel (1) das Quellen-Integral der Differentialgleichung der Diffusionstheorie bildet und ~~[illegible]~~ unser Beispiel sozusagen die mikroskopische Analyse des Diffusionsvorganges darstellt.

Dagegen ist (11) mit der Einstein'schen Formel der Brown'schen Bewegung $\overline{\Delta x^2} = 2Dt$ in Parallele zu setzen. Die Abhängigkeit von der Zeit ist allerdings eine ganz andere; da es sich um ein statisches System handelt, konvergirt infolge $\lim_{t=\infty} P = 1$ das Veränderlichkeitsquadrat mit Wachsen der Zeit-Intervalle gegen einen festen Grenzwert: $\overline{\Delta^2} = 2\nu$. Derselbe muss natürlich doppelt so gross sein als das Schwankungsquadrat $\overline{(n-\nu)^2} = \nu$ (Vgl. 2), da für genügend lange Intervalle die Schwankungen in den betreffenden zwei Momenten ~~[illegible]~~ von einander unabhängig ~~[illegible]~~ werden.

Für kurze Zeiten geht dagegen P über in:

$$\lim P = \frac{1}{\beta\sqrt{\pi}} = \frac{2}{h}\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \qquad \text{--- (13)}$$

und dementsprechend wird $\lim_{t=0} \overline{\Delta^2}$ gegen Null konvergiren. In Wirklichkeit existirt allerdings eine Grenze für die Geltigkeit dieser Gleichung, da die Formel (4) für Brown'sche Bewegung, wie auch die übliche Diffusionstheorie, nur für Zeiten anwendbar sind, welche die Bedingung erfüllen: $t \gg \frac{6D}{c^2}$. Für erheblich kürzere Zeiten wäre dagegen P seiner Bedeutung nach zu ersetzen

durch den Ausdruck: $\lim_{t=0} P = \frac{2Ct}{h\sqrt{6\pi}}$ *) ---- ---- (14)

Um nun eine Vergleichung unserer Theorie mit dem Svedberg'schen Zahlenmaterial aufzuführen, bilden wir die Quadratsumme der Differenzen je zweier aufeinanderfolgender Zahlen der eingangs erwähnten Zahlenreihe, was $\Delta^2 = 2{\cdot}25$ ergibt; mit Rücksicht auf (11) und den Wert des Zahlenmittels $v = 1{\cdot}55$ sollte also der Austrittskoeffizient $P = 0{\cdot}726$ betragen. Andererseits folgt aus der Formel (4) für $\mu = 0{\cdot}0107$, $a = 19\,\mu\mu$, $N = 6{\cdot}06 \cdot 10^{23}$ der Wert des Diffusionskoeffizienten der Goldteilchen $D = 1{\cdot}04 \cdot 10^{-7}$ und hieraus erhält man mittels näherungsweiser Lösung von (5) die theoretischen Werte $\beta = 0{\cdot}25$ und $P = 0{\cdot}86$.

Da die als Grundlage der Rechnung dienenden Grössen nur beiläufig bestimmt worden, ist die Übereinstimmung wohl ganz genügend zu nennen, umsomehr als Svedberg bei jenen mittels Kernflüssigkeit hergestellten Goldsolen eine wahrscheinlich infolge Abweichung der Teilchen von der Kugelgestalt herrührende Verlangsamung der Brown'schen Bewegung konstatierte, die hier in dem eben beobachteten Sinne wirken müsste.

Wollen wir nun auch die Formel (10), sowie die Grundformeln unserer Theorie (8)(9) kontrollieren, so legen wir am besten eine Statistik der 512 in jener Reihe enthaltenen Ambo-Gruppen (bestehend aus je zwei aufeinanderfolgenden Zahlen) an. Die Ergebnisse derselben, nämlich die experimentellen Anzahlen der verschiedenen nm-Gruppen sind in der Tafel I verzeichnet **) und zum Vergleich sind die unter Annahme des Wertes $P = 0{\cdot}726$ theoretisch zu erwartenden Werte daruntergesetzt. Letztere resultieren offenbar aus dem Produkt der Gesammtzahl der Gruppen mit der nach (1) zu berechnenden Wahrscheinlichkeit $W(n)$, dass die Zahl n erscheine, und mit der durch (8)(9) bestimmten Wahrscheinlichkeit $W(n,m)$, dass hierauf die Zahl m folge.

Hiebei gilt also für $m > n$: $W(n,m) \equiv W_n(+(m-n))$

dagegen für $m < n$: $W(n,m) \equiv W_n(-(n-m))$

Die Berechnung letzterer Ausdrücke kann man sich übrigens bedeutend erleichtern, indem man die leicht verifizierbare Rekursionsformel benützt:

$$W(n,m) = P.\, W(n-1,m) + (1-P)\, W(n-1,m-1) \qquad \text{------ (15)}$$

---

*) Die Formel (4) gilt nämlich nur für Zeiten von höherer Grössenordnung als die Dauer der „annähernd geradlinigen Bewegung" des Teilchens. Obige Bedingung folgt auch daraus, dass die Zahl der Teilchen $N\sqrt{\frac{D}{nt}}$, welche infolge Diffusion über die Trennungsfläche zwischen einer anfänglich gleichförmig konzentrierten Schichte und dem leeren Halbraum übertreten, jedenfalls nicht grösser sein kann als die ganze von einer Seite pro Zeiteinheit auftreffende Teilchenzahl $\frac{NC}{\sqrt{6\pi}}$. Letzterer Ausdruck tritt in dem Grenzwert (14) auf.

**) Hiebei sind einige Ungenauigkeiten der betreffenden eingangs erwähnten Arbeit berichtigt.

Auf Grund jener Statistik ermittelt man sodann die Werte $\overline{\Delta_n^2}$, indem man für jedes n das Quadratmittel der Differenzen desselben in Bezug auf die nachfolgenden m bestimmt. Die so erhaltenen experimentellen Werte sind zum Vergleich mit den nach Formel (10) berechneten in der Tabelle II zusammengestellt.

I. Häufigkeitszahlen der verschiedenen Gruppen $(n\,m)$

$m =$		0	1	2	3	4	5	6	7
$n = 0$	exp.	45	35	19	7	5	—	—	—
	ber.	35·3	39·7	22·3	8·3	2·4	0·5	0·1	
1	exp.	40	55	40	17	10	1	—	1
	ber.	39·7	59·6	42·0	18·9	6·2	1·6	0·3	0·1
2	exp.	19	42	35	24	6	2	1	—
	ber.	22·3	42·0	36·3	19·5	7·5	2·2	0·5	
3	exp.	6	23	22	13	5	—	—	—
	ber.	8·3	18·9	19·5	12·5	5·6	2·9	0·5	
4	exp.	2	8	10	4	6	2	—	—
	ber.	2·4	6·2	7·5	5·6	2·9	1·1	0·3	
5	exp.	—	1	2	2	—	—	—	—
	ber.	0·5	1·6	2·2	1·9	1·1	0·5	0·2	

II. Werte des Änderungsquadrates $\overline{\Delta_n^2}$.

$n =$	0	1	2	3	4	5	
$\overline{\Delta_n^2}$ exp.	2·29	1·77	1·55	2·51	4·70	8·40	
$\overline{\Delta_n^2}$ ber.	2·39	1·48	1·63	2·83	5·08	8·39	

Die Übereinstimmung des theoretischen und experimentellen Zahlenbildes ist wohl sehr befriedigend, soweit als man es bei der nicht sehr grossen Anzahl von Beobachtungen und dem hiedurch gesteigerten Einfluss zufälliger Abweichungen nur erwarten kann.

§4. Begriff der Wiederkehrzeit. Reversibilität der Diffusion. Durch Vergleich der Entwicklungen (8) (9) kann man leicht nachweisen, dass die Identität besteht: $W(n\,m) \equiv W(m\,n)$, dass also in der Tabelle I die beiderseits der Diagonale 00 – 55 symmetrisch ~~gelegenen~~ liegenden Werte gleich sind. Wie also von vornherein zu erwarten war, ist im stationären Zustand die Wahrscheinlichkeit, dass auf eine Teilchenzahl n ein m folge, ebenso gross wie die Wahrscheinlichkeit, dass jener Zahl n in einem gleich grossen Zeitintervall ein m vorausgegangen sei. Darin äussert sich offenbar die Umkehrbarkeit der Zeitfolge, welche von Loschmidt als allgemeine Eigenschaft der konservativen Systeme erkannt worden war. Derartige diffusive Konzentrationsänderungen sind also natürlich immer prinzipiell reversibel.

Dass die Diffusion trotzdem unter gewissen Bedingungen scheinbar in irreversibler Weise verläuft, können wir begreifen, wenn wir die Länge der Wiederkehrzeit ~~eines physikalisch beobachtbaren Zustandes~~ berechnen. Unter „durchschnittlicher Wiederkehrzeit" eines physikalisch beobachtbaren Zustandes, der durch einen gewissen Parameterwert gekennzeichnet ist, wollen wir nämlich die Länge des Zeitraumes verstehen, welcher durchschnittlich vom Aufhören jenes Zustands bis zu dessen nächsten Wiedereintritt verfliesst*) (wobei die Durchschnittsbildung sich auf sämmtliche Eintritts-Ereignisse bezieht).

Sehen wir also einen bestimmten Wert n der Teilchenzahl in Betracht; es sei dann N_k die innerhalb eines gewissen, sehr langen Zeitabschnittes auftretende Anzahl Fälle, welche durch gerade $(k-1)$ fache Wiederholung der betreffenden Zahl charakterisiert sind und analog sei M_k die Anzahl der Fälle, wo die betreffende Zahl gerade während k Intervalle nicht erscheint. Dann wird jene Wiederkehrzeit θ_1 (welche auch als durchschnittliche Dauer des Nicht-n-Zustands bezeichnet werden könnte) dargestellt durch:

$$\theta_1 = \tau \frac{M_1 + 2M_2 + 3M_3 + \cdots}{M_1 + M_2 + M_3 + \cdots} \qquad (16)$$

wo τ die Dauer eines Intervalles bedeutet.

Andererseits lässt sich die Grösse $W(n)$, sowie die Wahrscheinlichkeit $W_n(0)$, dass ein schon vorhandener n-Wert ~~noch~~ im nächsten Intervalle wiederum auftrete, ausdrücken durch:

$$W(n) = \frac{N_1 + 2N_2 + 3N_3 + \cdots}{N_1 + 2N_2 + 3N_3 + \cdots \quad M_1 + 2M_2 + 3M_3 + \cdots} \qquad (17)$$

$$W_n(0) = \frac{N_2 + 2N_3 + 3N_4 + \cdots}{N_1 + 2N_2 + 3N_3 + \cdots} \qquad (18)$$

~~wobei die Summen alle von k=1 bis zum größt möglichen k wert~~

Wenn man nun berücksichtigt, dass $\sum N_k = \sum M_k$ sein muss, so ergibt sich aus diesen drei Formeln der von uns gesuchte Wert der Wiederkehrzeit:

$$\theta_1 = \frac{\tau}{W(n)} \frac{1 - W(n)}{1 - W_n(0)} \qquad (19)$$

Auch diese Formel kann an der Svedberg'schen Zahlenreihe geprüft werden, und zwar ergibt die empirische Bestimmung von θ_1 auf Grund der Definition (16) und die Berechnung nach (19) bei Annahme der Intervall dauer τ als Einheit, folgendes Bild:

$n =$	0	1	2	3	4
θ_1 exp.	4·48	3·09	3·98	7·13	16·0
θ_1 ber.	5·54	3·16	4·05	8·09	20·9

*) In etwas abweichender Weise habe ich diesen Begriff loc. cit. (Göttinger Vorträge p. 110) eingeführt; obige Fassung ist wohl geeigneter. Der von Boltzmann für einen gewissen Fall berechnete Poincaré'sche Quasi-Periodizitäts-Zyklus hat demgegenüber nur eine abstrakte Bedeutung, da bei demselben die physikalisch nicht beobachtbare Individualität der Moleküle eine wesentliche Rolle spielt.

Diese ~~Zahlen~~ Vergleichung ist aus leicht ersichtlichem Grunde mehr von zufälligen Fehlern*) beeinflusst als die Tabellen I, II, aber im Allgemeinen wird die Grössenordnung und der theoretische Verlauf genügend bestätigt.

Die grösste Zahl welche unter den 518 von Svedberg gemessenen vorkam, war 7.

Nun wollen wir berechnen, in welchen Zeiträumen man erwarten könnte die Wiederholung eines mehr abnormalen Anfangs-Zustandes, beispielsweise der Zahl 17, konstatieren zu können. Für solche Fälle reduziert sich (19) infolge der Kleinheit von $W_n(0)$ und $W(n)$ auf:

$$\theta_1 = \frac{\tau}{W(n)} \qquad \text{---(20)}$$

und dies ergibt für $n = 17$ einen Zeitraum von $10^{13}\tau$, d.i. zirka 500.000 Jahre, falls man die Messungen in demselben Tempo fortsetzen würde, wie es Svedberg tat. Bei einem so abnormalen Anfangswert wäre man also ganz berechtigt, die Diffusion der kolloidalen Lösung als irreversibel anzusehen, da man eine Wiederkehr des Anfangszustandes nie erleben würde.

Nun überlegen wir noch, wie sich die Sache ändern würde, falls man an Stelle der intermittierenden eine kontinuierliche Beobachtungsmethode anwenden würde. Die praktische Ausführung wäre in jenem Beispiele wohl sehr schwierig, da bei dauernder Beleuchtung das menschliche Auge den rascheren Teilchenverschiebungen doch gar nicht zu folgen vermöchte, aber uns interessiert vorderhand nur die prinzipielle Seite der Frage.

Für kurze Intervalle τ geht (8)(9) über in

$$\lim W_n(0) = 1-(n+\nu)P \qquad \text{---(21)}$$

somit würde die Formel (19) auf Grund von (13) für die Wiederkehrzeit den Grenzwert Null ergeben. Es wurde jedoch schon oben darauf hingewiesen, dass für so kurze Zeiten die Formel (14) an Stelle von (13) zu treten hat und hierdurch geht (19) über in:

$$\lim \theta_1 = \frac{h\sqrt{6\pi}}{2(n+\nu)C}\,\frac{1-W(n)}{W(n)} \qquad \text{---(22)}$$

In jenem Versuchen bestimmt sich die wahre mittlere Geschwindigkeit C der Teilchen aus der Masse derselben gemäss der Formel: $C = \sqrt{\frac{3HT}{NM}}$ zu $C = 2{\cdot}6\ \frac{cm}{sek.}$, und hieraus würde für die Wiederkehrzeit der Zahl 17 bei kontinuierlicher Beobachtung eine Zeit von 161 Tagen folgen. Es lässt sich aber in ganz ähnlicher Weise zeigen, dass die durchschnittliche Dauer T_1 eines Zustandes durch den ersten der beiden Faktoren des Ausdruckes (22) gegeben ist, welcher sich auf $T_1 = 9.\,10^{-7}$ Sek. beläuft. Ein experimentierender Physiker wird also auch in diesem Falle den Vorgang wohl für praktisch irreversibel halten.

Die Grenze zwischen dem Gebiet der scheinbar irreversiblen Diffusion und den automatischen

*) Die Tatsache, dass ~~wir~~ nur begrenzte Zahlenreihen zur Verfügung stehen, bildet überdies, namentlich für längere θ Zeiten, eine Quelle systematischer Fehler.

Konzentrationsschwankungen ist aber noch weit schärfer ausgeprägt, wenn es sich nicht um einige wenige Teilchen, sondern um grosse Molekülzahlen handelt, wie solche bei makroskopischen Erscheinungen in Betracht kommen. Dies sehen wir an folgendem, die Diffusion von Sauerstoff und Stickstoff betreffendem Beispiel. Denken wir uns in atmosphärischer Luft von normaler Dichte eine Kugelfläche vom Radius a gezogen und fragen wir, innerhalb welcher Zeiträume eine teilweise Entmischung von selbst einzutreten pflegt, so zwar dass der Sauerstoff in jenem Volum eine um 1% höhere Konzentration annimmt als die normale.

Die Anzahl der Moleküle, welche jene Kugelfläche pro Zeiteinheit von Innen nach Aussen oder umgekehrt durchstossen, ist $\frac{(n+\nu)\, C\sqrt{3}}{a\sqrt{2n}}$ (wenn n die momentane Anzahl der O_2-Moleküle in der Kugel, ν die normale Anzahl derselben bedeutet). Somit ist — in Analogie zum vorhergehenden Falle — der reziproke Wert dieses Ausdruckes gleichbedeutend mit der durchschnittlichen Dauer des n-Zustands und die durchschnittliche Wiederkehrzeit nennt bei Einsetzen der Näherungsentwickelung für das $W(n)$ der Formel (1) die Gestalt an:

$$\theta_1 = \frac{a\,n}{C\sqrt{3\nu}}\, e^{\frac{\nu\delta^2}{2}} \qquad \text{——— (23)}$$

Setzt man also die Zahl der Gasmoleküle pro Volumeinheit gleich 3.10^{19} und nimmt man $C = 4{\cdot}8.10^4$, $\delta = 0{\cdot}01$ an, so folgen für verschiedene grosse Kugelflächen Werte von folgender Grössenordnung:

$a =$	1	3.10^{-5}	$2{\cdot}5.10^{-5}$	1.10^{-5} cm.
$\theta_1 =$	$10^{10^{14}}$,	10^6	1	10^{-11} Sek.

Diese kolossalen Unterschiede in den Wiederkehrzeiten jenes teilweisen Entmischungszustandes erklären uns hinreichend, warum man die Diffusion von O_2 und N_2 für sichtbare Raumteile als ganz irreversibel betrachten darf, während sie im mikroskopisch kleinen Gebiete durchaus nur den reversiblen Charakter der zufällig wechselnden Konzentrationsschwankungen zur Schau trägt.

Da für das Resultat wesentlich der Exponentialfaktor massgebend ist, kann man mit einer gewissen, sehr rohen Annäherung auch sagen: der Diffusionsverlauf erweckt den Schein thermodynamischer Irreversibilität, falls der Anfangszustand erheblich ausserhalb des Bereiches der mittleren Konzentrationsschwankung $\delta = \frac{1}{\sqrt{\nu}}$ fällt. Der Betrag der mittleren Schwankung eines Parameters gibt auch in andern Fällen einen ungefähren Anhaltspunkt über

*) Dieses Problem war schon öfters aufgeworfen worden (zB. Boltzmann Ann. d. Phys. 60, 392 (1897)). Den ersten provisorischen Versuch einer quantitativen Schätzung hatte ich von einer andern, mehr hypothetischen Grundlage ausgehend a.a.O. gegeben; das allgemeine Bild stimmt der Grössenordnung nach ungefähr überein

den Bereich der Irreversibilität.

Bei präziserer Ausdrucksweise muss man sich aber an die Regel halten: $\left.\begin{matrix}\text{Irreversibel}\\ \text{Reversibel}\end{matrix}\right\}$ erscheint ein Vorgang, wenn der Anfangszustand eine im Verhältnis zur Beobachtungsdauer $\left\{\begin{matrix}\text{lange}\\ \text{kurze}\end{matrix}\right\}$ Wiederkehrzeit besitzt. Diese Regel ist gleichzeitig für die Gültigkeitsgrenzen des Entropiesatzes massgebend, da die Behauptung von dem fortwährenden Wachsen der Entropie nur in dem irreversibeln Bereich (und auch da nur scheinbar) berechtigt ist.

Ausser in der hier betrachteten Weise kann man übrigens das Problem auch etwas anders formulieren, wenn man nämlich den anfänglichen Zustand des Systems unbestimmt lässt und nur annimmt, dass derselbe dem thermodynamischen Gleichgewicht entspricht. Ob dann ein gewisser – eventuell thermodynamisch abnormaler – Zustand innerhalb der zu Gebote stehenden Zeit von selbst eintreten dürfte, beurteilt man nach der Länge der „wahrscheinlichen Erwartungszeit" desselben. Darunter verstehen wir den Durchschnitt der Zeiträume, welche von einem beliebigen Nicht-n-Zustand an bis zum nächsten Eintritt des n-Zustandes verstreichen (wobei die Durchschnittsbildung sich auf sämmtliche Zeitpunkte bezieht, wo ein Nicht-n-Zustand herrscht).

Für jene wahrscheinliche Erwartungszeit θ_2 leiten wir, im Gegensatz zu (16), die Definitionsgleichung ab:

$$\theta_2 = \tau \, \frac{M_1 + (1+2)\, M_2 + (1+2+3)\, M_3 + \cdots}{M_1 + 2M_2 + 3\, M_3 + \cdots} \qquad \text{------ (24)}$$

doch ist die Berechnung solcher Ausdrücke wesentlich komplizierter. Daher soll auf dieselbe hier nicht näher eingegangen werden, umsomehr als in einer zahlreichen Klasse von Fällen θ_2 sich ohnehin auf θ_1 reduziert.*)

Zusammenfassung: 1). Es werden Formeln entwickelt, welche in Übereinstimmung mit den Svedberg'schen Messungen die zeitliche Veränderlichkeit der Konzentrationsschwankungen einer kolloidalen Lösung darstellen.

2). Es wird der Begriff der durchschnittlichen Wiederkehrzeit definiert und hiedurch wird ein Kriterium für die Gültigkeitsgrenzen des thermodynamischen Irreversibilitätsbegriffes gewonnen, welches auch den Reversibilitätsbereich der Diffusion von Sauerstoff und Stickstoff genau umgrenzt.

Wien, im August 1915.

*) Weitere diesbezügliche Einzelheiten werden in der zweiten der beiden eingangs erwähnten Arbeiten besprochen.

Adresse d. Verf.: Prof. M. v. Smoluchowski, Wien XVIII Pötzleinsdorfer Strasse 130 } bis Ende September
Krakau, Studencka 27 } von Anfang Oktober an

Über die zeitliche Veränderlichkeit der Gruppierung von Emulsionsteilchen und die Reversibilität der Diffusionserscheinungen.

(§ 1. Einleitung.)

Die bisherigen Untersuchungen über Diffusions- und Konzentrations-Schwankungen von Gasen, kolloidalen Lösungen und Emulsionen waren auf Ermittelung des Gesetzes gerichtet, welches die Wahrscheinlichkeit einer großen Abweichung von vollständig homogener Teilchenverteilung bestimmt, sowie auf Anwendung jenes Gesetzes auf gewisse Erscheinungen (Opalescenz, Schwankungen) hingerichtet wurde. Im Grunde eines jeden Falles, bezüglich einer verdünnten Emulsion gilt (für jene Wahrscheinlichkeit wie ich im J. 1904 gezeigt habe:

*) das einfache Gesetz:

$$W_{(n)} = e^{-\nu} \frac{\nu^n}{n!} \qquad \text{---} \qquad (1)$$

wo ν die durchschnittlich bei homogener Verteilung auf das betrachtete Volum entfallende Teilchenzahl, n jene Anzahl bedeutet, deren Wahrscheinlichkeit zu erwägen ist.

Daraus folgt für das mittlere Schwankungsquadrat aus partieller Verteilung δ die zuerst benützte Formel:

$$\overline{\delta^2} = \overline{\left(\frac{n-\nu}{\nu}\right)^2} = \frac{1}{\nu} \qquad \text{---} \qquad (2)$$

welche, ebenso wie (1) an verschiedenen verdünnten Emulsionen sowohl mittels ultramikroskopischer Zählung (Svedberg, Westgren, Odén) wie auch der photographischen Aufnahmen (Perrin, Ostwald) experimentell bestätigt worden ist.

Als Beispiel, mit dem uns beschäftigenden, welches uns auch weiterhin noch als Anhaltspunkt dienen wird, mag eine von Svedberg explizite mitgeteilte Zahlenreihe dienen, welche die Anzahl von Teilchen einer kolloidalen Goldemulsion angibt, die in einer zu dicken Schicht bei intermittierender Beleuchtung (in Intervallen von $\frac{1}{39}$ Minute) beobachtet wurde. Diese Zahlenreihe von der wir nur den Anfang angeführt wir:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20

schwankt die Teilchenzahl in diesem Falle sehr rasch. Wird dagegen die Zähigkeit des flüssigen Mediums durch Zusatz von Zucker, Glycerin, Farbstoff oder dergl. erhöht, so bleibt zwar die Häufigkeitsverteilung der verschiedenen Zahlen (1) und der Betrag der mittleren Abweichung unverändert, aber die Schwankungsgeschwindigkeit der Teilchen ist, der Verlangsamung der Brownschen Bewegung entsprechend, stark herabgesetzt.

Als Maß dieser zeitlichen Veränderlichkeit der Teilchenzahl nimmt man am besten den durchschnittlichen Betrag des allgemeinen Quadrates des Unterschieds je zweier aufeinander folgender Zahlen, fest, und diese sollen im weiteren mit Δ^2 bezeichnet werden.

Das Problem, welches durch dieses Beispiel veranschaulicht wird, besteht nun darin, die Größe dieses Änderungsquadrates, wie überhaupt die relative Häufigkeit einer jeder vorgegebenen Änderung der Teilchenzahlen zu bestimmen. Es ist das ein Problem wesentlich schwierigerer Art als das vorher besprochene, denn während die Größe der Schwankungen von einem ganz allgemeinen Gesetze der statistischen Mechanik beherrscht wird, hängt die Schwankungsgeschwindigkeit von der Art der Schwankungen und dem individuellen Charakter des betreffenden Systems ab. Im einfachsten Spezialfall

nämlich für astatische Systeme ~~[illegible]~~ ist diese Lösung ~~[illegible]~~ dem Anspruch durch die Formeln der gewöhnlichen Brown'schen Bewegung ~~dargestellt~~ gegeben. Ausserdem ~~ist~~ war bisher noch ein zweites Beispiel *) ~~[illegible]~~ gelöst, ~~welches Systeme mit statischer Energie von [illegible]~~ betreffend Systeme in denen die Stabilität durch eine elastische Kraft hervorgerufen wird.

Dasselbe bietet theoretisch grosses Interesse, da man daran zum ersten Mal den allmäligen graduellen Übergang zwischen dem makroskopisch irreversiblen Verhalten und der reversiblen ungeordneten Molekularbewegung verfolgen kann; ist aber experimentell bisher nicht realisirt worden.

(§2. Ableitung der Grundformeln.)

In dem vorliegenden Falle untersuchen wir vorerst, mit welcher Wahrscheinlichkeit $W_n(+k)$ zu erwarten ist, dass eine in dem betrachteten Volum anfangs bestehende Teilchenzahl n ~~[illegible]~~ nach Ablauf eines gegebenen Zeit-Intervalles um k Einheiten wachse. ~~vermehrt wird~~. Eine solche Änderung kommt im Allgemeinen ~~kann~~ ~~[illegible]~~ durch Austritt von i inneren Teilchen und Eintritt von $i+k$ äusseren Teilchen ~~[illegible]~~ bewirkt. Wenn die Wahrscheinlichkeiten dieser auf n verschiedene Arten entstehenden, welche ~~[illegible]~~ aufgleichzeitigen Ein- und Austritt Ereignisse durch A_i bezw. E_{i+k} bezeichnet werden, gilt ~~[illegible]~~ infolge der Unabhängigkeit der Bewegungen der einzelnen Teilchen:

$$W_n(+k) = \sum_{i=0}^{i=n} A_i \, E_{i+k} \qquad (3)$$

Um nun die A Glieder zu berechnen, nehmen wir vorerst an, dass sich in der betrachteten anfangs Schichte ein einziges Teilchen befinde; dann sind für dasselbe alle Abscissen von $x=0$ bis $x=h$ gleichwahrscheinlich. Da ~~[illegible]~~ nun gemäss den Formeln für Brown'sche Bewegung die Wahrscheinlichkeit, dass während der Zeit t eine Verschiebung $\xi \ldots \xi + d\xi$ erfolge, gegeben ist durch

$$W(\xi)\,d\xi = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}}\, e^{-\frac{\xi^2}{4Dt}}\, d\xi \qquad (4)$$

wo der Diffusionskoeffizient D mittelst kugelförmiger Teilchen aus den Relationen bestimmt: $D = \frac{RT}{N}\frac{1}{6\pi\mu a}$ wird die Wahrscheinlichkeit für den Austritt eines Teilchens aus der Schichte h nach der einen oder andern Seite hin ~~gegeben~~ bestimmt durch:

$$P = 2\int_0^h dx \int_x^\infty W(\xi)\,d\xi = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\beta e^{-y^2}\,dy + \frac{1}{\beta\sqrt{\pi}}\left[1 - e^{-\beta^2}\right] \qquad (5)$$

~~wo durch partielle Integration~~ wobei zur Abkürzung $\beta = \frac{h}{2\sqrt{\pi D t}}$ gesetzt ist.

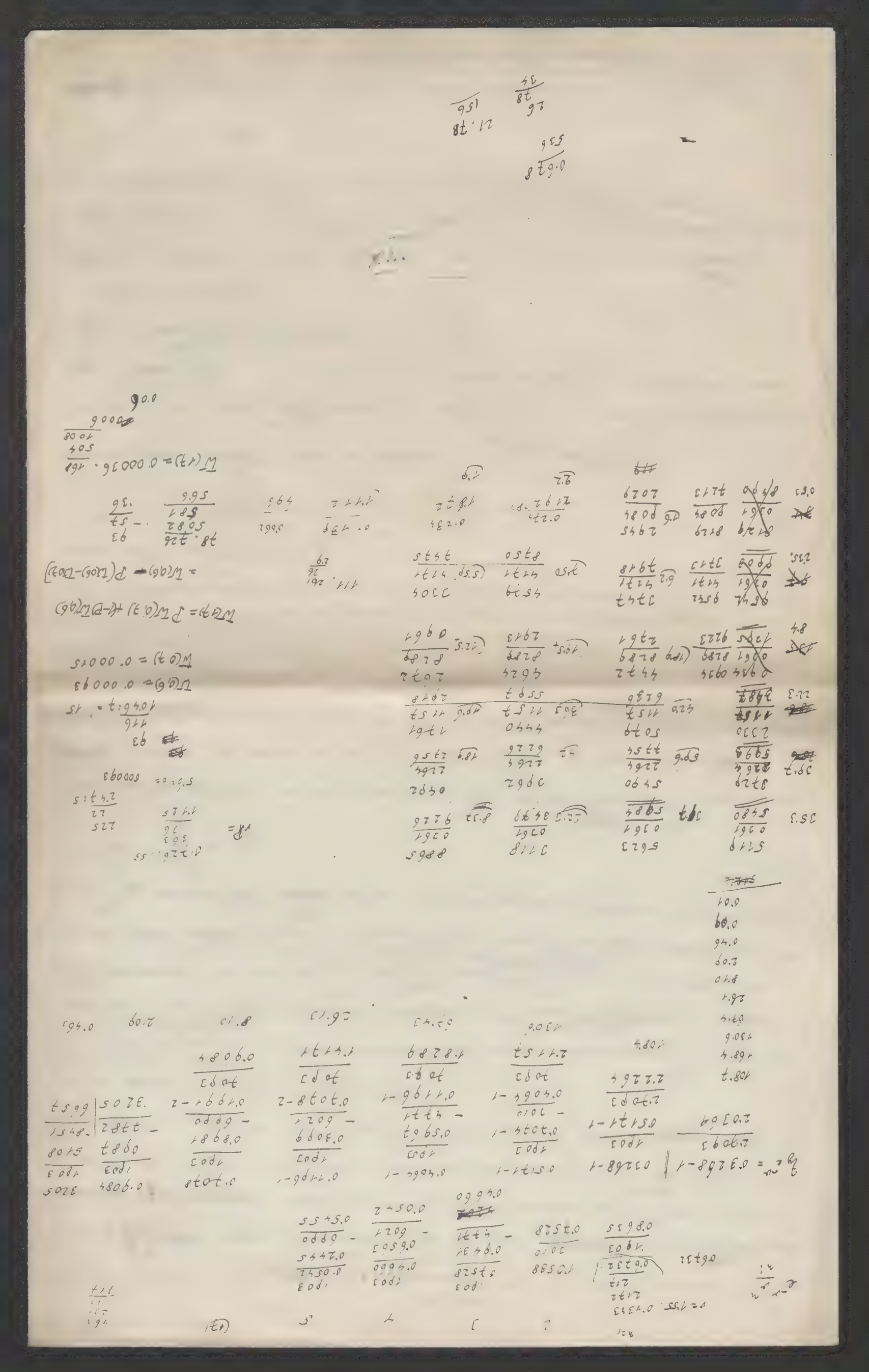
Wenn aber in jener Schichte anfangs nicht eines sondern n Teilchen vorhanden sind, so ~~ist~~ wird die Wahrscheinlichkeit, dass i ~~dann~~ beliebige darunter austreten und die übrigen $(n-i)$ in derselben verbleiben, mit Rücksicht auf ~~die~~ alle möglichen Kombinationen betragen: ~~gegeben durch~~

$$A_i = \binom{n}{i} P^i (1-P)^{n-i} \qquad (6)$$

Wäre uns andrerseits die anfängliche Anzahl der Teilchen n gar nicht gegeben, sondern ~~[illegible]~~ wollte man unter Voraussetzung eines stationären Zustandes (berechnen, mit welcher) ~~[illegible]~~ Wahrscheinlichkeit ~~berechnen dass~~ im Allgemeinen der Austritt von m Teilchen in der Zeit t zu erwarten ist, so wäre dieselbe mit Rücksicht auf das Verteilungsgesetz (1) gegeben durch

$$\bar{A}_m = \sum_{n=m}^{\infty} W(n)\, A_n = \frac{(\nu P)^m}{m!}\, e^{-\nu P} \qquad (7)$$

~~[illegible]~~ Genau dieselbe Formel muss aber auch für die von der Anzahl der bereits anwesenden Teilchen ganz unabhängige Eintrittswahrscheinlichkeit äusserer Teilchen E_m gelten,



da im stationären Zustand der Vorgang des Aus- und Eintretens gleich berechtigt ist. Daher nimmt nunmehr die Formel (3) die endgültige Gestalt an:

$$W_n(+k) = e^{-\nu P} \sum_{m=0}^{m=n} \binom{n}{m} (1-P)^{n-m} P^m \frac{(\nu P)^{m+k}}{(m+k)!} \qquad (8)$$

und analog erhält man für die Wahrscheinlichkeit einer Verminderung der ursprünglichen Teilchenzahl n um k Einheiten:

$$W_n(-k) = e^{-\nu P} \sum_{m=k}^{m=n} \binom{n}{m} (1-P)^{n-m} P^m \frac{(\nu P)^{m-k}}{(m-k)!} \qquad (9)$$

Auf Grund dieser Formeln kann man das durchschnittliche Quadrat der zu einer anfänglichen Teilchenzahl n gehörigen Änderung bilden:

$$\overline{\Delta_n^2} = \sum_{k=1}^{k=n} k^2 W_n(-k) + \sum_{k=1}^{\infty} k^2 W_n(+k)$$

Bei gesperrter Anordnung lassen sich die Summationen ausführen und ergeben das einfache Resultat:

$$\overline{\Delta_n^2} = P^2\left[(n-\nu)^2 - n\right] + (n+\nu)P \qquad (10)$$

woraus schliesslich für eine unbestimmte Anfangszahl n (das allgemeine Änderungsquadrat (mit Rücksicht auf (6)) resultirt:

$$\overline{\Delta^2} = \sum_{n=0}^{n=\infty} W(n)\, \overline{\Delta_n^2} = 2\nu P \qquad (11)$$

In ähnlicher Weise erhält man den durchschnittlichen Betrag der im Intervall t erfolgenden Änderung:

$$\overline{\Delta_n} = (\nu - n)P \qquad (12)$$

Lässt man hierbei sämmtliche Zahlen n nach Massgabe der Häufigkeit (1) ein, so resultirt natürlich der allgemeine Durchschnittswert Null:

$$\overline{\Delta} = \sum_{n=0}^{\infty} W(n)\, \overline{\Delta_n} = 0 \qquad (13)$$

Was nun die Diskussion dieser Ergebnisse anbetrifft so bemerken wir vor Allem, dass die Formel (12) genau mit den Resultaten übereinstimmt, welche für unsern Fall die gewöhnliche Diffusionstheorie liefern würde. Die durchschnittlich in der Zeit t erfolgende Änderung (der Teilchenzahl) ist proportional der „Konzentrationsdifferenz" $\frac{\nu - n}{h}$ des äussern und innern Mediums und der von t, h und D abhängigen Proportionalitätsfaktor P ist mit dem aus der Diffusionstheorie folgenden identisch. Dies ist auch leicht verständlich, da die mathematische Formel (1) das Quellen-Integral der Differentialgleichung der Diffusionstheorie bildet und physikalisch unser Beispiel den mikroskopischen Analogon des Diffusionsvorganges darstellt.

Dagegen ist (11) mit der Einstein'schen Formel der Brown'schen Bewegung $\overline{\Delta x^2} = 2Dt$ in Parallele zu setzen.

Die Abhängigkeit von der Zeit ist allerdings eine ganz andere; da es sich um ein statisches System handelt, wird das Quadrat der Veränderlichkeit $\overline{\Delta^2} = \overline{(n_1 - n_2)^2} = \overline{[(n_1-\nu)-(n_2-\nu)]^2} = 2\overline{(n-\nu)^2}$ (wobei $P = 1$) mit der Zeit gegen einen festen Grenzwert convergiren. Der doppelte Betrag ist also der Betrag der Schwankungsquadrate $\overline{(n-\nu)^2}$ im Intervall

$$\overline{\Delta^2} = 2\nu$$

Dieselbe muss natürlich doppelt so ein als das Schwankungsquadrat $\overline{(n-\nu)^2}$ (2), falls das Intervall so lang ist, dass die Schwankungen in den zwei betreffenden Momenten als voneinander unabhängig betrachtet werden können, da dann infolge $\overline{(n-\nu)} = 0$ gesetzt werden kann:

$$\cancel{\sum (n_1 - \nu_1)^2 = \sum \left[(n_1 - \nu) - (n_2 - \nu)\right]^2 = 2 \sum \left[(n - \nu)\right]^2}$$

Für kurze Zeiten geht dagegen P über in:

$$\lim_{t} P = \frac{1}{D\sqrt{\pi}} = \frac{2}{h}\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \qquad (13)$$

und dementsprechend wird $\frac{1}{2}\overline{\Delta^2}$ gegen Null convergiren. In Wirklichkeit existirt allerdings eine Grenze für die Gültigkeit dieser Formel, da die Gleichung (4) für thermische Bewegung, wie auch die übliche Diffusionstheorie nur für Zeiten anwendbar sind, welche die Bedingung erfüllen*):

$$t \gg \frac{6D}{c^2}$$

Für erheblich kürzere Zeiten wäre dagegen P einer Bedeutung nach zu ersetzen durch den Ausdruck:

$$\lim_{t=0} P = \frac{2ct}{h\sqrt{6\pi}} \qquad (15)$$

*) Sie müssen nämlich von höchstens gleicher Grössenordnung sein als die Dauer der „annähernd geradlinigen Bewegung" des Teilchens. Es folgt das auch daraus, dass die infolge Diffusion $N\sqrt{\frac{D}{\pi t}}$ Teilchen Durchgang, welche über die Trennungsfläche zwischen einem Halbraum von anfangs gleichförmiger Konzentration und einem leeren Halbraum übertreten, jedenfalls nicht grösser sein kann als die gesamte von einer Seite (pro Zeiteinheit auftreffende Teilchenzahl $\frac{NC}{\sqrt{6\pi}}$. Letzterer Ausdruck tritt in dem weiter aufgestellten Ausdruck (15) von P auf.

Um nun eine Vergleichung unserer Theorie mit dem Svedbergschen Zahlenmaterial anzustellen, bilden wir die Quadratsumme der Differenzen je zweier aufeinanderfolgender Zahlen der einzelnen zusammengehörigen Zahlenreihen, was $\overline{\Delta^2} = 2{\cdot}25$ ergibt, mit Rücksicht auf (11) und den Wert des Zahlenmittels $\nu = 1{\cdot}55$ sollte also $P = 0{\cdot}726$ betragen.

Andrerseits folgt aus der Formel (14) für $\eta = 0{\cdot}0107$, $a = 19\,\mu\mu$, $N = 6{\cdot}06 \cdot 10^{23}$ der Wert des Diffusionskoeffizienten $D = 1{\cdot}04 \cdot 10^{-7}$ und daher wird die theoretische Gleichung (5) die Werte $\rho = 0{\cdot}25$, $P = 0{\cdot}86$ ergeben.

Die Übereinstimmung ist wohl ganz genügend, zumal wenn man bedenkt, dass die als Grundlage der Rechnung dienenden Körner nur billkürlich bestimmt werden, umsomehr da Svedberg bei jenen mittels Kaufluorpulver hergestellten Solen eine schätzenswerte infolge Abweichung der Teilchen von der Kugelgestalt herrührende Verlangsamung der thermischen Bewegung konstatirte, die hier ebenfalls in dem beobachteten Sinne wirken müsste.

Wollen wir nun auch die Formel (10) sowie die Grundformeln unserer Theorie (8, 9) am besten kontrolliren, so legen wir eine Statistik der 51% in jener Reihe enthaltenen Anfangs- Gruppen (bestehend aus je zwei aufeinanderfolgenden Zahlen) an. Die Ergebnisse derselben, nämlich die experimentellen Anzahlen der verschiedenen n-Gruppen sind in der Tafel I verzeichnet und zum Vergleich sind die unter Annahme des Wertes $P = 0{\cdot}726$ theoretisch zu erwartenden Werte darnebengestellt. Letztere resultiren offenbar aus dem Produkt der Gesamtzahl aller Gruppen mit der nach (1) zu berechnenden Wahrscheinlichkeit $W(n)$, dass die Zahl n erscheine und mit der nach (9) zu berechnenden Wahrscheinlichkeit $R(n,m)$, dass hierauf die Zahl m folge.

$$W_n(0) = e^{-\nu p}\left[\binom{n}{0}(1-p)^n \frac{1}{0!} + \binom{n}{1}(1-p)^{n-1} p \frac{\nu p}{1!} + \dots\right] = (1-\nu p)\dots$$

$$e^{-\nu p}\left[\binom{n}{0}(1-p)^n \frac{1}{0!} + \binom{n}{1}(1-p)^{n-1} p \frac{\nu^2}{1!} + \dots\right]$$

§ 3. Diskussion und Vergleich
mit Sundberg Messung

(wobei gilt für $m > n$: also) $P(n\,m) \equiv \mathfrak{P}_n(+(m-n))$; dagegen für $m < n$: $P(n\,m) \equiv \mathfrak{P}_n(-(n-m))$.

Die Berechnung letzterer Ausdrücke kann man sich übrigens durch eine leicht verifizierbare Rekursionsformel bedeutend erleichtern, es gilt nämlich:

$$P(n,m) = P \cdot \mathfrak{P}(n-1, m) + (1-P)\,\mathfrak{P}(n-1, m-1) \qquad (15)$$

Häufigkeitszahlen der verschiedenen Zahlengruppen $(n\,m)$:

		$m = 0$	1	2	3
$n = 0$	exp	45	35		
	ber.	36	40		
1	exp	40	55		
	ber	40	65		
2	exp				
	ber				

Auf Grund jener Statistik ermittelt bestimmt man auch nun leicht die Werte $\overline{\Delta^2_n}$, indem man für jede gegebene Anfangszahl n das Quadratmittel der Differenzen derselben in Bezug auf die nachfolgende Zahl m bestimmt. Es erhält man die experimentellen Werte, welche zum Vergleich mit den nach Formel (10) berechneten in der Tabelle II zusammengestellt sind.

*) .....

Die Übereinstimmung der theoretischen und experimentellen Zahlen-Werte ist wohl sehr befriedigend so gut als man es bei der nicht sehr großen Anzahl von Beobachtungen und dem bereits gestreiften Einfluss zufälliger Abweichungen nur erwarten kann.

Nun wollen wir noch aus unseren Formeln einige interessante Schlüsse betreffs der Reversibilität der Diffusionserscheinungen ableiten, welche teilweise auch verallgemeinert werden können. Durch Vergleich der betreffenden Entwickelungen (8) (9) kann man in allen leicht nachweisen, dass die Identität besteht:

$W(n\,m) \equiv W(m\,n)$ in der Hip-Tabelle

dass also die Werte der Diagonale (00)–(55) symmetrisch liegenden Wahrscheinlichkeitswerte gleich sind.

Wie also von vornherein zu erwarten war, ist im stationären Zustand die Wahrscheinlichkeit, dass auf eine Zahl n eine m folgt, ebenso groß wie die Wahrscheinlichkeit, dass einer Zahl n eine m in einem gleich großen Intervall $m\,n$ vorausgegangen sei. Die Umkehrbarkeit der Zeitfolge, welche hier zu Tage tritt, ist tatsächlich eine rein zufällige Eigenschaft aller einfachen Konstellationen, wie man aus den Gleichungen (8) und (9) ersieht. Reversibilität der betreffenden Erscheinung hängt mit der makroskopischen Erscheinung nicht so eng zusammen. Können wir aber aufgrund der obigen Prinzipien beweisen, dass der Diffusionsprozess in einer Weise irreversibel verläuft, so leuchtet ein, dass die Dispersion wie die Länge der Wiederkehrzeit eines physikalisch beobachtbaren Zustands berechnet.

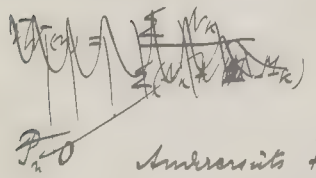
In einem zweiten Falle hat sich dem Begriff der Irreversibilität in einem anderen Falle eingeführt, man hatte ihn dort für gesetzt. In ersterem Falle hat sich auch der Unterschied zwischen dieser Größe und der von Boltzmann für einen gewissen Fall berechneten Poincaré-Zeit des Zyklus bestimmt.

*) Siehe Seite Vorh.

Letzterer hat nur eine abstrakte Bedeutung, da dabei die physikalisch nicht beobachtbare Zeit der Molekülzahl verschiedene mitspielt.

Zählen wir also einen bestimmten Wert n, die Teilchenzahl (oder Volumen der beobachteten Formation), in Betracht, sei dann N_k die innerhalb eines gewissen sehr langen Zeitabschnittes auftretende Anzahl Fälle, wo der Grad $(k-1)$ fache Wiederholung der betr. Zahl n charakteristisch ist, so die betreffende Zahl n gerade nicht in k aufeinanderfolgenden Intervallen erscheint; analog sei L_k die Anzahl der Fälle, wo die betreffende Zahl gerade in k

Dann ~~bietet sich die Wahrscheinlichkeit~~ wird für die Wiederkehrzeit θ_1 [(im Mittel) um Ihr Ausdruck durch die mittlere Dauer des Nicht-Zustands] dargestellt durch



$$\theta_1 = \tau \frac{\sum k M_k}{\sum M_k} = \tau \, M_1 + \dots \qquad (16)$$

wo τ die Dauer eines Intervalles bedeutet.

Andererseits ~~kann man~~ lässt sich die Größe $W(n)$, sowie die Wahrscheinlichkeit $P_n(0)$, dass ein schon eingetretener n-Wert sich im nächsten Intervall ~~wieder~~ wiederhole, ~~durch~~ ausdrücken durch:

$$W(n) = \frac{\sum k N_k}{\sum k (N_k + M_k)} \qquad (17)$$

$$P_n(0) = \frac{\sum k (N_{k+1})}{\sum k N_k} \qquad (18)$$

~~wobei ~~ die Summen alle von $k=1$ bis zum jeweiligen Wert zu erstrecken sind.~~

Wenn man nun berücksichtigt, dass ~~im Mittel~~ $\sum N_k = \sum M_k$ sein muss so erhält man

Aus diesen drei Formeln ~~ergibt sich~~ ergibt sich der für den Wert der Wiederkehrzeit:

$$\theta_1 = \frac{\tau}{W(n)} \, \frac{1 - W(n)}{1 - P_n(0)} \qquad (19)$$

Auch diese Formel kann ~~[illegible]~~ an der vorbeschriebenen Tabellenreihe geprüft werden, und zwar indem man (aus derselben die direkte Wiederkehrzeit) θ_1 auf Grund der Definition (17) empirisch bestimmt, was folgendes Bild ergibt (bei Annahme der Intervalldauer τ als Einheit)

n	0	1	2	3	4
θ_1 berp	4·48	3·09	3·98	7·13	16·0
θ_1 ber	5·54	3·16	4·05	8·09	20·9

~~Dabei wurde die Dauer eines Intervalles τ als Einheit angenommen.~~

Diese Zahlenwerte ~~sind~~ sind aus ~~bereits~~ erwähntem begreiflichem Grund noch ~~[illegible]~~ mehr von zufälligen*) Fehlern beeinflusst als die Tabellen I, II, aber der ~~theoretische~~ theoretische Verlauf im Allgemeinen wird die Erscheinung ausreichend bestätigt.

*) ~~Für einen 3~~ Auch für einen 3 ~~Wert~~ Wert ~~[illegible]~~ die Tatsache dass nur eine begrenzte Anzahl Beobachtungsreihen zur Verfügung steht, eine Quelle systematischer Fehler.

Nun wollen wir berechnen ~~in welchen Zeiträumen~~ in welchen Zeiträumen man erwarten könnte ~~beispielsweise~~ eine Wiederholung (eines mehr abnormalen Zustandes, z.B. der Zahl 17) erwarten zu können. Für solche Fälle reduziert sich (20) infolge der Kleinheit von $P_n(0)$ und $W(n)$ auf:

$$\theta_1 = \frac{\tau}{W(n)} \qquad (20)$$

und dies ergibt für $n = 17$ einen Zeitraum von $10^{13}\,\tau$, d.i. zirka 500 000 Jahre falls ~~die Zahl~~ man die Messungen in demselben Tempo wie Sordberg (d.i. 39 pro Minute) ~~[illegible]~~ fortsetzen würde. Bei einem (abnormalen) Anfangswert $n = 17$, ~~und~~ wäre man also (ganz berechtigt) den Schluss vorgang in der Kolloidalen Lösung für unwahrscheinlich anzusehen, da man die Wiederkehr des ursprünglichen Zustands nie erleben würde.

Nun überlegen wir noch, wie sich die Sache ändern würde, falls man an Stelle der intermittierenden eine kontinuierliche Beobachtungsmethode anwenden würde. (in jenem Beispiel) Die praktische Durchführung wäre wohl sehr schwierig, da ~~[illegible]~~ die dauernde Beleuchtung das menschliche Auge doch den raschen Teilchenverschiebungen gar nicht zu folgen vermöchte, aber uns interessiert vorläufig nur die prinzipielle Seite der Frage.

Für kurze (Dauer der Intervalle) ~~Zeiten~~ τ geht (19) über in

$$\lim_{t=0} P_n(0) = 1 - (n+1)\,P \qquad (21)$$

1	1,2		
0			
1	1,4	150 : 32 = 4,70	
		6	
2	4,10	40	42 : 5 =
3	9,8	32	8
4	16,2	32	18
			16

Bemerkenswert ist insbesondere die Schwankungs-Nachwirkung (bei Zunahme des n aufgrund) der vorausgehenden Zahl auf die nachfolgende, die sich in der Verschiebung des Maximums der Werte (für gegebenes n) gegen höhere Werte des n zu kundgibt.

Darin äußert sich offenbar die ~~Dies illustriert die allgemeine Eigenschaft der~~ Umkehrbarkeit der Zeitfolge, welche von Loschmidt als allgemeine Eigenschaft der konservativen mechanischen System erkannt worden war. ~~Das~~ Derartige diffusive Konzentrationsänderungen sind also ~~wie~~ ~~in Phasen~~ natürlich auch in makroskopischer Hinsicht prinzipiell reversibel.

*) Unter ~~Als~~ ~~Für~~ der durchschnittlichen Wiederkehrzeit eines gewissen Zustands der durch einen Parameter vorzugsweise charakterisiert ist wollen wir die ~~durchschnittliche~~ nächste Länge des Zeitraumes verstehen welcher ~~von~~ ~~[illegible]~~ durchschnittlich vom Aufhören jenes Zustands bis zu dessen nächstem Wiedereintritt verfließt (wobei die Durchschnittsbildung sich auf sämmtliche Eintrittsereignisse bezieht).

so wird auf Grund von (14) für die Wiederkehrzeit die Formel (20) den Grenzwert Null ergeben.

Es wurde jedoch schon oben darauf hingewiesen, dass für so kurze Zeiten die Formel (15) an Stelle von (14) zu treten hat und hiedurch geht (20) über in

$$\lim_{\tau=0} \vartheta_1 = \frac{h\sqrt{6\delta}}{2(n+\nu)C}\,\frac{1-W(x)}{W(x)} \qquad (23)$$

In jenen Versuchen bestimmt sich die mittlere Geschwindigkeit C der Teilchen aus der Masse derselben gemäss der Formel:

$$C = \sqrt{\frac{3RT}{NM}} \qquad (24)$$

zu $C = 26\ \frac{cm}{sek.}$

und hiemit wird sich die Wiederkehrzeit für den Fall n=17 bei kontinuierlicher Beobachtung zu 161 Tagen ergeben. Es lässt sich aber in ganz ähnlicher Weise zeigen dass die durchschnittliche Dauer T_1 jenes Zustandes durch den ersten der beiden Faktoren des Ausdruckes (23) gegeben ist, welcher sich auf $T_1 = 9 \cdot 10^{-7}$ Sek. beläuft. Also würde der experimentierende Physiker eine diesen rasch vorübergehenden Rückkehr der Zahl 17 ö Beobachtung gemacht hätte, würde er allerdings glauben, dass es sich gleich Null und würde den Vorgang für praktisch irreversibel halten.

Weit schärfer ist aber die Grenze zwischen dem Gebiet der praktisch reversiblen Diffusion und der automatischen Konzentrationsschwankungen ausgeprägt, wenn es sich nicht um einige wenige Teilchen, sondern um grosse Molekülzahlen handelt, wie sie bei makroskopischen Versuchen in Betracht kommen.

Dies wird uns ein Beispiel klar machen, das die Diffusion*) von Sauerstoff und Stickstoff betrifft.

Denken wir uns in atmosphärischer Luft von normaler Dichte eine Kugelfläche vom Radius a gezogen und fragen wir, innerhalb welcher Zeitdauer eine teilweise selbsttätige Entmischung eintreten müsste, so zwar dass der Sauerstoff in jenem Volum eine um 1% höhere Konzentration annimmt als die normale.

Die Anzahl der Moleküle welche pro Zeiteinheit jene Kugelfläche von innen nach aussen oder umgekehrt durchstossen, ist

$$\frac{(n+\nu)\,C\sqrt{3}}{a\sqrt{2\pi}}$$

(wenn n die momentane Gesamtzahl der Sauerstoffmoleküle in der Kugel, ν die normale Anzahl derselben bedeutet) somit ist der reziproke Wert dieses Ausdruckes gleichbedeutend mit der durchschnittlichen Dauer des n Zustandes und die durchschnittliche Wiederkehrzeit nimmt bei Einsetzen der Näherungsentwickelung für $W(x)$ die Form an:

$$\vartheta_1 = \frac{a\sqrt{2}}{C\sqrt{3\nu}}\, e^{\frac{\nu\delta^2}{2}} \qquad (25)$$

ist man also die Zahl der Gasmoleküle pro Volumeinheit gleich $3 \cdot 10^{19}$ und nimmt man $C = 4{,}8 \cdot 10^4$, $\delta = 0{,}01$ an so folgen für verschiedene grosse Kugelflächen die folgenden Werte von Grössenordnung:

a =	1 cm	$3 \cdot 10^{-5}$ cm	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$ cm
θ =	$10^{(10^{19})}$	10^{6}	1	10^{-11} Sek.

Diese kolossalen Unterschiede in den Wiederkehrzeiten jenes Entmischungszustandes erklären uns hinreichend, warum man die Diffusion von O_2 und N_2 für sichtbare Raumteile als ganz irreversibel betrachten darf, während sie in mikroskopisch kleinen Gebieten durchaus nur den reversiblen Charakter der zufällig wechselnden Konzentrationsschwankungen zur Schau trägt.

*) Dieses Problem war schon öfters aufgeworfen worden (siehe Boltzmann Ann. d. Ph. 60, 392 (1897)). Der erste, provisorische Versuch einer Deutung wurde von einer etwas anderen, mehr hypothetischen Grundlage, ausgehend aus O. gegeben; das allgemeine Gesetz der Grössenordnung rührt mir jedoch von Einstein her.

Da für ~~das~~ die Resultat wesentlich der Exponentialfaktor massgebend ist, kann man mit einer gewissen rohen Annäherung auch sagen: der Diffusions nicht ~~verläuft~~ ~~[illegible]~~ erweckt den Schein thermodynamischer Irreversibilität ~~angesehen werden~~ falls der Ausgangszustand erheblich ausserhalb des Bereichs der mittleren Konzentrationsschwankung $\delta = \frac{1}{\sqrt{\nu}}$ fällt. (Offenbar sind ~~[illegible]~~ in Ruhe stehende Vorgänge ~~[illegible]~~ gleichartig) Der Betrag der mittleren Schwankung eines Parameters gibt auch ~~somit~~ in anderen Fällen einen ungefähren Anhalt über den Bereich der Irreversibilität für die Gültigkeitsgrenzen ~~des Entropiesatzes~~ massgebend

Bei präziserer Ausdrucksweise ~~kann man aber das Kriterium~~ Allgemein muss man sich aber an die ~~für die ist dagegen die folgende~~ Regel halten: ~~zusammenfassen~~

Irreversibel / Reversibel } erscheint ein Vorgang, wenn der Anfangszustand eine im Verhältnis zur Beobachtungsdauer { lange / kurze } Wiederkehrzeit besitzt. Diese Regel ist gleichzeitig für die Gültigkeitsgrenzen des Entropiesatzes massgebend, da nur in dem ~~irreversiblen Bereich die Behauptung von dem fortdauernden Wachsen der~~ Entropie berechtigt ist ~~im Gegensatz zu der~~ ~~die Wiederkehr eines des Systems Anfangszustand offenbar mit einer Abnahme der Entropie desselben verbunden wäre~~

Ausser der hier betrachteten ~~Art~~ in Weise kann man übrigens ~~noch eine~~ auch etwas das Problem anders formulieren; wenn man nämlich ~~den~~ den anfänglichen Zustand des Systems (dem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechend) ~~[illegible]~~; ~~[illegible]~~ ob dann ein gewisser, (unbestimmt lässt und nur ~~[illegible]~~ annimmt, dass derselbe) eventuell thermodynamisch abnormer Zustand (von selbst eintreten dürfte, beurteilt man nach der Länge der (innerhalb der zu Gebote stehenden Zeit) wahrscheinlichen Erwartungszeit desselben. Darunter verstehen wir den Durchschnitt der Zeiträume, welche von einem beliebigen Nicht-n Zustand an bis zum nächsten Eintritt des n Zustands verstreichen ~~[illegible]~~, wobei die Durchschnittsbildung sich auf sämmtliche ~~[illegible]~~ Zeitpunkte bezieht, wo ein Nicht-n Zustand herrscht ~~im Gegensatz zu~~ (im Gegensatz zu ( )).

Für jene ~~[illegible]~~ wahrscheinliche Erwartungszeit ~~[illegible]~~ Θ_2 leiten wir leicht die Definitionsgleichung ab:

$$\Theta_2 = \tau \frac{M_1 + (1+2)M_2 + (1+2+3)M_3 + \cdots}{M_1 + M_2 + M_3 + \cdots}$$

doch ist die Berechnung dieser Ausdrücke wesentlich komplizierter, ~~weshalb wir uns darauf beschränken~~ Daher soll ~~Auf dieselbe~~ ~~[illegible]~~ hier nicht näher ~~[illegible]~~ eingegangen werden, umsomehr als sich in einer zahlreichen Fällen ~~[illegible]~~ ~~[illegible]~~ Θ_2 ohnehin auf Θ_1 reduziert, [*] ~~was wir beschränken uns auf einige~~ ~~[illegible] die an anderer Stelle veröffentlicht werden.~~

[*] Diesbezüglich Ausführliche Darlegungen in

1), Es werden Formeln entwickelt, welche die zeitliche Veränderlichkeit der Konzentrationsschwankungen einer kolloidalen Lösung darstellen, ~~und [illegible]~~ in Übereinstimmung ~~[illegible]~~ mit den Svedberg'schen Messungen.

2). ~~Durch Präzisierung~~ Es wird der Begriffs der d. W. präzisiert und hiedurch ein Kriterium für die Gültigkeitsgrenzen des thermodynamischen Irreversibilitätsbegriffes gewonnen, welches ~~für den Fall der~~ auch den Reversibilitätsbereich der Diffusion von Sauerstoff und Stickstoff genau ungefähr definiert. ~~in Bezug~~